

グリシンチモールブルーによるガリウム およびインジウムの吸光光度定量*

上 田 穰 一

緒 言

グリシンチモールブルー（以下GTBと略記する）は、母体色素であるチモールブルーにキレート生成能をもつグリシンを導入して得られる化合物で、各種金属イオンと反応して水溶性錯体を生成することが知られている¹⁾。

著者はさきに本試薬によるアルミニウム²⁾の光度定量法について報告したが、今回はガリウムおよびインジウムの定量を試みた。

ガリウムの吸光光度定量としては、これまでキシレノールオレンジ³⁾、メチルチモールブルー⁴⁾、1-(2,4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2-ナフトール-4-スルホン酸⁵⁾、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシン⁶⁾、クロムアズロールS⁷⁾、メチルキシレノールブルー⁸⁾、クロムアズロールSと塩化セチルトリメチルアンモニウム⁹⁾などの呈色試薬を用いる方法が報告されている。一方、GTBを用いたガリウムの光度定量法は、これまで M.K. Akhmedli ら¹⁰⁾やL.M. Khokhlov ら¹¹⁾によって検討されており、M.K. Akhmedli らによれば、本試薬はガリウムと pH4.75~5.4 において、波長 560~570 nm に極大吸収を示す錯体を生成し、そのモル吸光係数は 1.825×10^4 であり、Beer の法則にはガリウム量 0.12~2.8 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で従うことが報告されており、また L.M. Khokhlov らによって、本錯体は pH3.45 で波長 580nm に吸収極大を示し、3~15 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で Beer の法則に従うことなどが報告されている。

一方、著者は第四級アンモニウム塩の一つである臭化セチルトリメチルアンモニウム（以下C

TMABと略記する）を加えてGTBとガリウムとの呈色反応について検討をすすめたところ、波長 557nm に極大吸収を示す安定な錯体が生成し、分析感度はこれまでの値¹⁰⁾の約3倍に増大すること、また一定最大の吸光度を示す pH 域も pH4.75~5.4 から pH3.5~4.7 へ移行し約2倍に拡大され、CTMABの添加によりガリウムの定量法が大きく改良されうことを認めた。

また、CTMABの共存下、本試薬によるインジウムの定量法についても検討を行なったので、ガリウムの定量法と合わせてその詳細を報告する。

I 試薬および装置

1 試 薬

ガリウム標準溶液：三和化学薬品社製、金属ガリウム（純度 99.99%）を少量の塩酸に溶かし、水で希釈してガリウム量 1mg/ml 溶液を調製し、この溶液を適当にうすめて使用した。

インジウム標準溶液：三和化学薬品社製、特級塩化インジウムを少量の塩酸に溶かし、水で希釈してインジウム量約 1mg/ml の溶液を調製した。濃度はXOを指示薬とするEDTA-トリウム逆滴定法によって決定し、この溶液を適当にうすめて使用した。

GTB溶液：同仁薬化学製ドータイトGTB 100mg を 1 N水酸化ナトリウム溶液 0.5ml に溶かし、水で 100ml にした。

CTMAB溶液：東京化成工業社製CTMAB を 20%メチルアルコールに溶かして 0.01mol/l 溶液を調製した。

*昭和51年9月16日受理

緩衝溶液：0.2mol/l 酢酸ナトリウム溶液と0.2 N酢酸溶液とを，また 1mol/l 酢酸ナトリウム溶液と 1 N酢酸溶液とをそれぞれ混合して所要の pH に調節した。

その他の試薬：すべて特級品を使用した。

2 装 置

吸光度の測定：日立-Perkin Elmer 139 型分光光度計（光路長 10mm のガラスセル）を使用した。

pH の測定：日立-堀場製 M-5 型 pH メーターを使用した。

II ガリウムおよびインジウムの定量操作

1 ガリウム

40 μg までのガリウムを含む試料溶液を 50 ml 三角フラスコにとり，1mol/l 酢酸ナトリウム-1 N酢酸緩衝溶液 10ml を加え pH を 3.9 に調節する。ついで 0.1% G T B 溶液 5 ml および 0.01mol/l C T M A B 溶液 5 ml を加え，蒸留水で全液量を約 40ml とし 80°C の湯浴中で 10 分間加熱する。ついで，流水中で室温まで冷却したのち，50ml メスフラスコに移し，蒸留水で定容とする。別に同様の操作で得られた試薬ブランクを対照液として波長 557nm で吸光度を測定する。

2 インジウム

63 μg までのインジウムを含む試料溶液を 50ml 三角フラスコにとり，0.2mol/l 酢酸ナトリウム-0.2 N酢酸緩衝溶液 10ml を加えて pH を 4.7 に調節する。ついで 0.1% G T B 溶液 5 ml および 0.01mol/l C T M A B 溶液 5 ml を加え，蒸留水で全液量を約 40ml とし 80°C 湯浴中で 10 分間加熱する。ついで流水中で室温まで冷却したのち，50ml メスフラスコに移し，蒸留水で定容とする。別に同様の操作で得られた試薬ブランクを対照液として波長 542nm で吸光度を測定する。

III 実 験 結 果

1 錯体の吸収曲線

ガリウム 20 μg をとり II・1 の定量操作にしたがって発色させたガリウム錯体および試薬ブランクの吸収曲線を Fig. 1 に示す。ただし，ガリウム錯体の吸光度測定には試薬ブランクを，試薬ブランクの測定には水を対照液として使用した。また，インジウム 39.4 μg につき，その錯体の吸収曲線も示した。

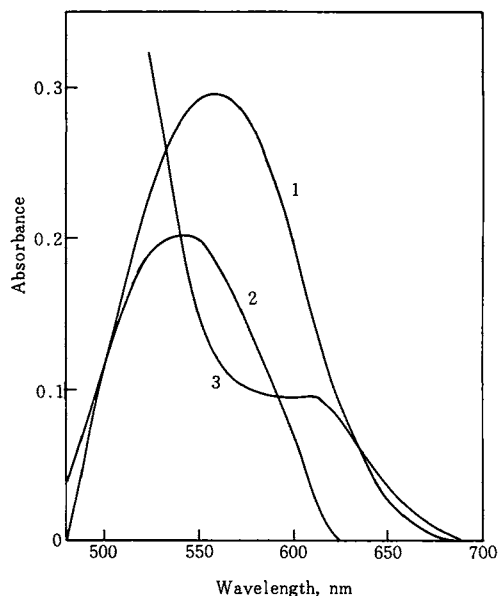


Fig. 1 Absorption curves

- 1: Ga-GTB complex, pH 3.9 (against reagent blank)
- 2: In-GTB complex, pH 4.7 (against reagent blank)
- 3: Reagent blank, pH 3.9 (against water)

Fig. 1 から明らかなように，試薬ブランクを対照としたときのガリウム錯体の極大吸収波長は 557nm に存在する。また，インジウム錯体の場合は 542nm に吸収極大を示すのが認められる。したがって本法では，ガリウムの定量には 557nm を，インジウムの場合は 542nm を測定波長として選定した。

2 pH の影響

錯体の吸光度におよぼす pH の影響を検討した。ただし、ガリウムは $20\mu\text{g}$ をとり、pH の調節には 1mol/l 酢酸ナトリウム- 1N 酢酸緩衝溶液を用いた。また、インジウムの場合は $39.4\mu\text{g}$ をとり 0.2mol/l 酢酸ナトリウム- 0.2N 酢酸緩衝溶液で所要の pH に調節した。結果を Fig. 2 に示す。

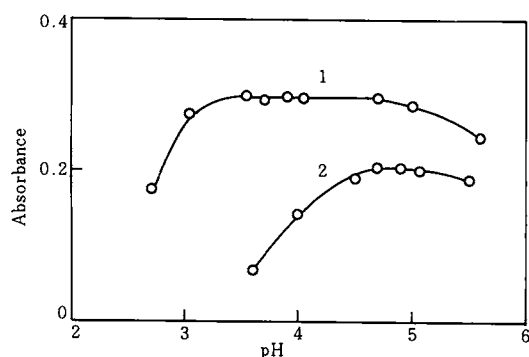


Fig. 2 Effect of pH
1 : Ga-GTB complex at 557nm
2 : In-GTB complex at 542nm

ガリウム錯体の吸光度は pH 2.7~3.1 まで急激な増加を示し pH 3.5~4.7 において一定最大値を示すが pH 4.7 以上では次第に減少する。一方、インジウム錯体の場合は pH 3.6~4.7 において比較的急激な吸光度の増加を示し、pH 4.7~4.9 においてほぼ一定最大値となるが pH 4.9 以上からは次第に減少する。

3 試薬添加量の影響

ガリウムおよびインジウム錯体の生成に必要な試薬濃度を検討するため、GTB 溶液の添加量を種々変化させ、吸光度を測定した。結果を Fig. 3 に示す。

ガリウム $20\mu\text{g}$ に対し、 0.1% GTB 溶液 4ml までの添加では吸光度の増加がみられるが、 4ml から少なくとも 10ml までの添加ではほぼ一定最大の吸光度を示す。一方、インジウムの場合は、インジウム $39.4\mu\text{g}$ に対し、 4ml

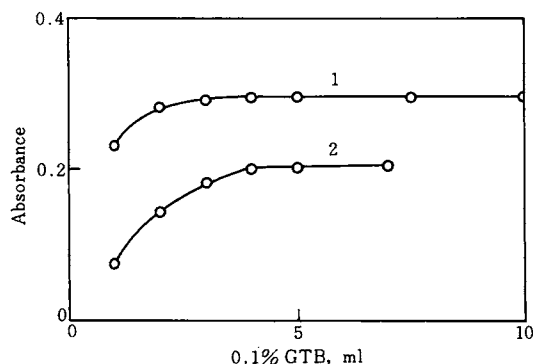


Fig. 3 Effect of the reagent concentration
1 : Ga-GTB complex at 557nm, pH3.9
2 : In-GTB complex at 542nm, pH4.7

までの添加では吸光度は急激に増加し、 4ml から 7ml の範囲では、わずかずつではあるが吸光度の増加が認められる。本法ではガリウム、インジウムの場合共、 5ml 添加することにした。

4 CTMAB の添加量の影響

CTMAB 溶液の添加量をいろいろ変化させ、II の定量操作にしたがってガリウムおよびインジウム錯体の吸光度を測定した。結果は Fig. 4 に示すようにガリウム $20\mu\text{g}$ に対し、 0.01mol/l CTMAB 溶液 4ml までの添加では吸光度の増加がみられるが、 4ml の添加で最大値に到達し、これ以上すくなくとも 7ml まで

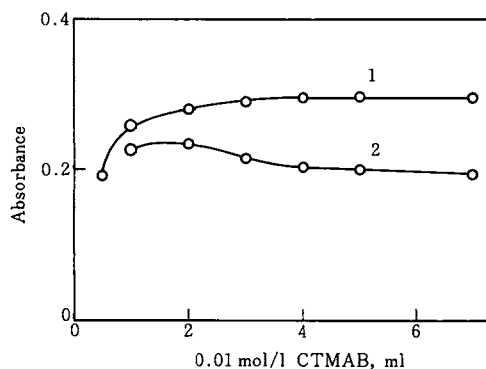


Fig. 4 Effect of amount of CTMAB
1 : Ga-GTB complex at 557nm, pH3.9
2 : In-GTB complex at 542nm, pH4.7

は一定の吸光度を示す。一方、インジウムの場合、インジウム $39.4 \mu\text{g}$ に対し 2 ml の添加で吸光度は最大値に到達するが、これ以上の添加では吸光度の減少がみられる。しかし $4 \text{ ml} \sim 7 \text{ ml}$ における吸光度の減少割合はきわめて少ない。したがって、本法ではガリウムおよびインジウムの場合共 5 ml 添加することとした。

5 緩衝溶液の添加量の影響

ガリウムの定量にあたって、 1 mol/l 酢酸ナトリウム- 1 N 酢酸緩衝溶液の添加量を $5 \sim 15 \text{ ml}$ の範囲で変化させ、その影響を検討した結果、この範囲内の添加では吸光度に変化はなくほぼ一定値を示す。したがって 10 ml 添加し pH を 3.9 に合わせることにした。一方、インジウム錯体の場合、 0.2 mol/l 酢酸ナトリウム- 0.2 N 酢酸緩衝溶液 $5 \sim 12 \text{ ml}$ の範囲の添加ではほぼ一定の吸光度が得られるが、 12 ml 以上添加すると吸光度は徐々に減少するのが認められた。したがって、この場合も 10 ml 添加し、 pH を 4.7 に合わせることにした。

6 呈色の安定性

CTMABの存在下において、ガリウムおよびインジウムとGTBとの錯体形成は徐々に進行し、完全に発色するまで長時間を要する。このため加熱による反応促進を試みた。加熱には 80°C の湯浴を用いることとし、加熱時間をいろいろ変化させて吸光度を測定した。その結果、ガリウムおよびインジウム錯体とも 5 分 以上加熱すれば一定最大の吸光度が得られることがわかった。したがって、本法では 10 分 間加熱することにした。なお、加熱温度を 40°C および 60°C と変えて検討したが、これらの場合は錯体形成に長時間を要した。一方、加熱終了後のガリウムおよびインジウム錯体は安定で Fig. 5 に示すように少なくとも 3 時間 は一定の吸光度を示す。

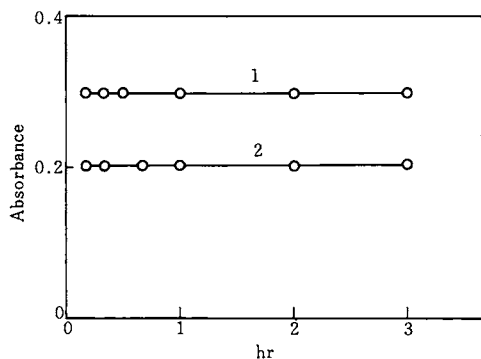


Fig. 5 Effect of time of standing
1 : Ga-GTB complex at 557 nm , $\text{pH} 3.9$
2 : In-GTB complex at 542 nm , $\text{pH} 4.7$

7 検量線

以上の実験結果にもとずき検量線を作成した。結果を Fig. 6 に示す。

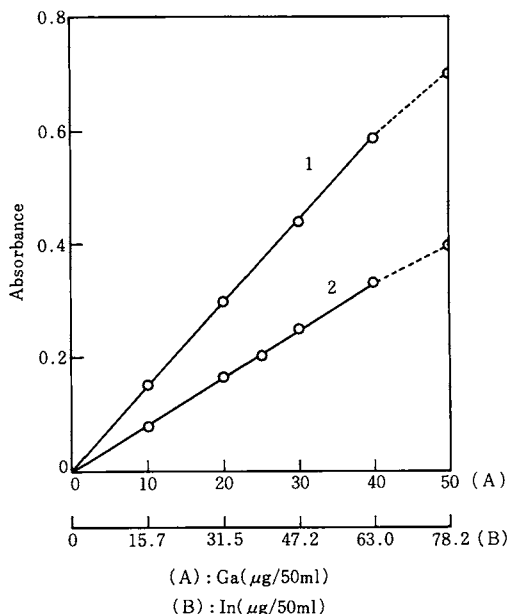


Fig. 6 Calibration curves
1 : Ga-GTB complex at 557 nm , $\text{pH} 3.9$
2 : In-GTB complex at 542 nm , $\text{pH} 4.7$

ガリウムの場合、 $0.8 \mu\text{g/ml}$ まで Beer の法則にしたがい、測定値の再現性も良好である。また、分析感度も高く、モル吸光係数は 5.2×10^4 ,

吸光度 0.001 に対する感度は $0.0013 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり, M. K. AKhmedli ら¹⁰⁾の方法の約 3 倍の値を示す。一方, インジウムの場合, $1.26 \mu\text{g}/\text{ml}$ まで Beer の法則にしたがい, この場合のモル吸光係数は 2.9×10^4 , 吸光度 0.001 に対する感度は $0.0039 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で比較的良好な分析感度を示す。

8 共存イオンの影響

ガリウムおよびインジウムの定量にあたり, 20 種の共存イオンの影響について検討した。ガリウムは $20 \mu\text{g}$ を, インジウムは $39.4 \mu\text{g}$ をとり, 各種イオンをそれぞれ単独で共存させ, II の定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果を Table 1 および Table 2 に示す。

まず, ガリウムの場合 Table 1 に示すよう

に, アルカリ金属, アルカリ土類金属, 亜鉛, カドミウム, イットリウム, マンガン(II)は $500 \mu\text{g}$, すなわち, ガリウムの 25 倍量共存しても妨害せず, また, 鉛, コバルト, ニッケルは 5 倍量, インジウムは 2 倍量共存しても相対誤差 5% 以内で定量できる。一方, アルミニウム, スズ(IV), 銅, スカンジウム, クロム(III), 鉄(III)は妨害する。

つぎにインジウムの場合は Table 2 に示すように, アルカリ金属, アルカリ土類金属, 亜鉛, カドミウムは $500 \mu\text{g}$, イットリウム, マンガン(II)は $250 \mu\text{g}$, ニッケルは $100 \mu\text{g}$, 鉛およびコバルトは $50 \mu\text{g}$ の共存が可能であるが, アルミニウム, ガリウム, スズ(IV), 銅, スカンジウム, クロム(III), 鉄(III)の妨害が顕著である。

Table 1 Effect of diverse ions (Ga added $20 \mu\text{g}$)

Diverse ion	Amount added (μg)	Gallium found (μg)
Li ⁺	500	19.9
K ⁺	500	20.0
Mg ²⁺	500	20.0
Ca ²⁺	500	20.0
Sr ²⁺	500	20.0
Ba ²⁺	500	20.2
Al ³⁺	50	25.4
In ³⁺	50	20.3
Sn ⁴⁺	100	14.4
Pb ²⁺	100	20.1
Cu ²⁺	100	29.3
Zn ²⁺	500	20.1
Cd ²⁺	500	19.9
Sc ³⁺	50	21.8
Y ³⁺	500	19.7
Cr ³⁺	50	109.5
Mn ²⁺	500	20.0
Fe ³⁺	50	45.7
Co ²⁺	100	20.3
Ni ²⁺	100	20.1

Table 2 Effect of diverse ions (In added $39.4 \mu\text{g}$)

Diverse ion	Amount added (μg)	Indium found (μg)
Li ⁺	500	38.5
K ⁺	500	39.1
Mg ²⁺	500	40.0
Ca ²⁺	500	40.8
Sr ²⁺	500	39.1
Ba ²⁺	500	39.1
Al ³⁺	50	181.0
Ga ³⁺	10	57.4
Sn ⁴⁺	50	0.0
Pb ²⁺	50	38.5
Cu ²⁺	50	67.4
Zn ²⁺	500	39.0
Cd ²⁺	500	39.1
Sc ³⁺	50	104.8
Y ³⁺	250	37.8
Cr ³⁺	50	90.8
Mn ²⁺	250	38.1
Fe ³⁺	50	131.4
Co ²⁺	50	41.1
Ni ²⁺	100	39.9

参 考 文 献

- 1) 小友 允, 分析化学, **21**, 443 (1972).
- 2) 北村一夫, 上田穰一, 土田美知恵, 金沢大学教育学部紀要, **22**, 103 (1973).
- 3) M. Otomo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 624 (1965).
- 4) 外崎巧一, 境 恭子, 分析化学, **14**, 495 (1965).
- 5) T-L. Chang, J.H.Yoe, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 344 (1963).
- 6) 萩原一芳, 中根正典, 大角泰章, 石井英一, 三宅義造, 分析化学, **10**, 1379 (1961).
- 7) 堀内芳蔵, 西田 宏, 分析化学, **16**, 1146 (1967).
- 8) 上田穰一, 日化, **1972**, 1422.
- 9) 四條好雄, 武内次夫, 分析化学, **20**, 137 (1971).
- 10) M.K. Akhmedli, L.I. Ivanova, A.A. Kafarova, *Anal. Abstr.*, **15**, 3834 (1968).
- 11) L.M. Khokhlov, M.Z. Yampolskii, *Anal. Abstr.*, **14**, 6711 (1967).

Spectrophotometric Determination of Gallium and Indium with Glycinethymol Blue

Joichi UEDA

Methods for the spectrophotometric determination of gallium and indium with glycinethymol blue (GTB) have been studied.

GTB reacts with gallium in the presence of cethyltrimethylammonium bromide (CTMAB) to form a water-soluble reddish complex. The colored solution shows a maximum absorption at 557 nm and the constant absorbance over the pH range 3.5~4.7. The relation between the absorbance of the complex and the concentration of gallium is linear up to $0.8 \mu\text{g Ga/ml}$. The molar extinction coefficient of the complex and the sensitivity of the determination are 5.2×10^4 and $0.0013 \mu\text{g Ga/cm}^2$ for $\log(I_0/I)=0.001$, respectively. Gallium can be determined within 5% errors in the presence of thirteen foreign ions such as alkali metals, alkaline earth metals, zinc, cadmium, yttrium, manganese(II), lead, cobalt and nickel. Aluminum, tin(IV), copper, scandium, chromium(III) and iron(III) interfere with the determination.

Indium produces a water-soluble red-violet complex with GTB in the presence of CTMAB and its aqueous solution has an absorption maximum at 542 nm. The coloration is stable over the pH range 4.7~4.9. The absorbance obeys Beer's law up to $1.26 \mu\text{g/ml}$ of indium. The molar absorptivity of the complex and the sensitivity for $\log(I_0/I)=0.001$ are 2.9×10^4 and $0.0039 \mu\text{g In/cm}^2$, respectively. Among the twenty ions examined, aluminum, gallium, tin(IV), copper, scandium, chromium(III) and iron(III) interfere with the determination.